

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 6 日
Date of Application:

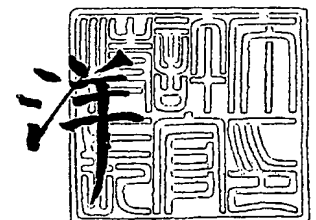
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 9 9 8 9 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 9 9 8 9 8]

出 願 人 エスケー化研株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 04070602
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市中穂積 3 丁目 5 番 2 5 号 エスケー化研株式会社内
 【氏名】 尾上誠一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市中穂積 3 丁目 5 番 2 5 号 エスケー化研株式会社内
 【氏名】 上村茂人
【特許出願人】
 【識別番号】 000180287
 【氏名又は名称】 エスケー化研株式会社
 【代表者】 藤井 實
 【電話番号】 072-643-7100
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 051828
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルション(A)、
粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(B)
)、及び

粒子径が0.05~5mmの骨材(C)を必須成分とし、
前記合成樹脂エマルション(A)の固形分100重量部に対し、前記中性シリカゾル(B)
)を固形分換算にて0.1~50重量部、前記骨材(C)を100~4000重量部含む
ことを特徴とする水性塗材。

【請求項 2】

前記中性シリカゾルが、疎水化処理を施したものであることを特徴とする請求項1に記載の水性塗材。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性塗材

【技術分野】

【0001】

本発明は、建築物や土木構造物等の表面に自然石調の美観性を付与することができる水性塗材に関する。

【背景技術】

【0002】

建築物や土木構造物等の表面を自然石調の外観に仕上げる表面化粧材として、合成樹脂エマルジョンに天然石の粉碎物、または着色骨材を配合した自然石調塗材が多く用いられている。例えば特許文献1（特公平2-40702号公報）には、特定の着色材と、特定の光透過率を有する骨材と、結合剤からなる自然石調塗材が開示されている。

【0003】

このような自然石調塗材の塗装においては、通常、下地処理を行った後、当該自然石調塗材を塗付し、次いで透明トップコートを塗付する方法が採用されている。このうち透明トップコートの塗装は、耐汚染性等の塗膜物性を向上させるために必要な工程である。透明トップコートを塗付せずに用いた場合は、自然石調塗材の塗膜中に汚染物質が入り込みやすく、所期の美観性が損なわれるおそれがある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献2（特開平11-130980号公報）には、0.05～5mmの粒径を有する骨材100重量部に対して、シリコン原子を含むアクリル樹脂エマルジョンを固形分換算で5～20重量部含有する塗材が記載されている。この特許文献2では、結合剤としてシリコン原子を含むアクリル樹脂エマルジョンを採用することで、耐汚染性等の塗膜物性改善を図っており、透明トップコート塗装が省略できることも記載されている。

しかしながら、特許文献2のように単に樹脂中にシリコン原子を導入するのみでは、十分な耐汚染性向上効果が得られない場合がある。

【0005】

特許文献3（特開2003-128998号公報）には、合成樹脂エマルジョン、及び天然石粉碎物等の骨材を含む塗材において、その耐汚染性を改善する目的で、低汚染化剤としてシリケート化合物等を混合することが記載されている。

しかしながら、特許文献3に記載の塗材において使用されるシリケート化合物は、水との反応性を有するアルコキシシリル基を有している。そのため、水性塗材にシリケート化合物を添加すると、その加水分解縮合反応を制御することができずに、短時間で急激に塗料粘度が上昇し、さらには塗材全体がゲル化してしまい、塗装作業に支障をきたすおそれがある。また、水性塗材とシリケート化合物との相溶性が悪く、混合後に凝集物が生じてしまい、塗膜の鮮映性が損なわれるという問題もある。さらに、たとえ混合後直ちに塗装を行い、塗膜を形成した場合においても、十分な耐汚染性を得ることができないという欠点がある。特に、塗膜形成初期段階においては、シリケート化合物等に起因する粘着性によって、却って汚染物質が付着しやすくなるという問題が発生してしまう。

【0006】

【特許文献1】特公平2-40702号公報

【特許文献2】特開平11-130980号公報

【特許文献3】特開2003-128998号公報

【0007】

本発明は、自然石調塗材におけるこのような問題点を鑑みなされたものであり、低汚染化剤を混合した場合の安定性に優れるとともに、耐汚染性に優れた塗膜が形成可能な水性塗材を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、これらの課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の合成樹脂エマルジョンと中性シリカゾルと骨材を必須成分とする水性塗材に想到し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は以下の水性塗材に関するものである。

1. pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルジョン(A)、粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(B)、及び粒子径が0.05~5mmの骨材(C)を必須成分とし、前記合成樹脂エマルジョン(A)の固形分100重量部に対し、前記中性シリカゾル(B)を固形分換算にて0.1~50重量部、前記骨材(C)を100~4000重量部含むことを特徴とする水性塗材。
2. 前記中性シリカゾルが、疎水化処理を施したものであることを特徴とする1.に記載の水性塗材。

【発明の効果】

【0010】

上記構成を有する本発明の水性塗材では、塗料粘度の上昇が抑制されており、塗装作業における取扱いが容易であり、塗装作業の効率を高めることができる。

さらに、本発明の水性塗材により形成された塗膜は、優れた耐汚染性を発揮するものである。特に、塗膜形成初期段階においても汚染物質が付着しにくいという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0012】

本発明を構成する(A)成分は、pHが4.0以上10.0以下の合成樹脂エマルジョン(以下「(A)成分」という)である。この(A)成分は結合剤として作用するものである。

【0013】

(A)成分のpHは通常4.0以上10.0以下、好ましくは5.0以上9.5以下、より好ましくは6.0以上9.0以下、さらに好ましくは7.0以上8.5以下である。このようなpHの(A)成分を使用することにより、後述の(B)成分を混合した際に良好な安定性を確保することができる。pHが上記範囲外である場合は、(A)成分と(B)成分とを混合した際に、凝集物が発生したり、短時間で塗料粘度が上昇したりする。極端な場合には、塗材がゲル化してしまうおそれもある。

【0014】

(A)成分としては、pHが上記範囲内であれば、各種合成樹脂エマルジョンを使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン等が挙げられる。

【0015】

〔アクリル樹脂系エマルジョン〕

アクリル樹脂系エマルジョンとしては、アクリル系単量体、およびアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0016】

アクリル系単量体は、特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート(メチルアクリレートまたはメチルメタアクリレートのいずれかであることを示す。以下において同じ。)、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのアルキル基含有(メタ)アクリル系単量体；2-ヒドロキシ

エチル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有 (メタ) アクリル系単量体; (メタ) アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸; ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどのアミノ基含有 (メタ) アクリル系単量体; (メタ) アクリルアミド、エチル (メタ) アクリルアミドなどのアミド含有 (メタ) アクリル系単量体; アクリロニトリルなどのニトリル基含有 (メタ) アクリル系単量体; グリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ基含有 (メタ) アクリル系単量体等を例示できる。

【0017】

アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体; マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸; スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのスルホン酸含有ビニル単量体; 無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレンなどの塩素含有単量体; ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどの水酸基含有アルキルビニルエーテル; エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテルジエチレングリコールモノアリルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリルエーテル; エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの α -オレフィン; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル; メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル; エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテルなどのアリルエーテル等を例示できる。

【0018】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリル樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性、コスト面、樹脂設計の自由度の高さなどが優れている点で有利である。

【0019】

〔アクリルシリコン樹脂系エマルジョン〕

アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、珪素含有アクリル系単量体、および珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0020】

珪素含有アクリル系単量体としては、特に限定されないが、たとえば、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの加水分解性シリル基含有ビニル系単量体等を例示できる。

【0021】

珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定されず使用できる。

【0022】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリルシリコン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

【0023】

〔フッ素樹脂系エマルジョン〕

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有単量体、およびフッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0024】

フッ素含有単量体としては、たとえば、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン; トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレートなどのフッ素含

有(メタ)アクリレート等が例示される。

【0025】

フッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定されず使用できる。

【0026】

合成樹脂エマルジョンとして、フッ素樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

【0027】

[ウレタン樹脂系エマルジョン]

ウレタン樹脂系エマルジョンとは、塗膜形成後の塗膜中にウレタン結合を持つようになるエマルジョンを総称する。即ち、塗膜形成前からウレタン結合を有するものでもよいし、塗膜形成後の反応によりウレタン架橋を形成するものでもよい。エマルジョンの形態としては、1液型でもよいし、2液型であってもよい。

1液型としては、ウレタン結合を有する重合性単量体を他の共重合可能な単量体と共重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和単量体を重合する方法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と、該反応基と反応することのできる基を含むエマルジョンとを混合する方法等が挙げられる。

2液型としては、水分散性イソシアネートと水酸基含有エマルジョンとの組み合わせ等が挙げられる。

【0028】

合成樹脂エマルジョンとして、ウレタン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

【0029】

[その他の架橋反応型エマルジョン]

合成樹脂エマルジョンの中で、前記の水酸基とイソシアネート化合物による架橋反応以外に、カルボニル基とヒドラジド基、カルボン酸と金属イオン、エポキシ基とアミン、エポキシ基とカルボキシル基、カルボン酸とアジリジン、カルボン酸とカルボジイミド、カルボン酸とオキサゾリン、アセトアセテートとケチミンなどを利用した架橋反応を形成するエマルジョンを使用することも可能である。架橋反応型エマルジョンは、1液タイプであっても、2成分以上の多成分タイプであってもよい。

【0030】

合成樹脂エマルジョンとして、架橋反応型エマルジョンを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れており、有利である。

【0031】

(A)成分は、上述の条件を満たす限り、公知の方法で製造することができる。例えば、水性媒体中での乳化重合、懸濁重合、分散重合、溶液重合、酸化還元重合等で製造することができ、必要に応じ、多段階重合で製造することもできる。この際に、必要に応じ、乳化剤、開始剤、分散剤、連鎖移動剤、緩衝剤等またはその他の添加剤等を適宜使用することができる。

【0032】

本発明における(B)成分は、粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(以下「(B)成分」という)である。

【0033】

(B)成分を構成する粒子は、シリケートの加水分解縮合によって形成されるものであり、シリカを主成分とするため硬度が高く、かつその粒子表面にシラノール基(Si-OH)を有する化合物である。本発明では、このような(B)成分粒子の硬度と表面官能基の相乗的作用によって、優れた耐汚染性を発揮することができる。その具体的な作用機構は明らかではないが、塗膜形成時に(B)成分が塗膜表面に配向し、塗膜表面の硬度と親水性を高めているものと推測される。

【0034】

(B) 成分の粒子径は、1次粒子径として通常1～200 nm、好ましくは5～100 nm、より好ましくは10～50 nm、さらに好ましくは20～40 nmである。粒子径が大きすぎる場合は、塗膜の鮮映性が損われる等、形成塗膜の外観に悪影響を及ぼすおそれがある。粒子径が小さすぎる場合は、耐汚染性において十分な効果が得られないおそれがある。(B) 成分の平均1次粒子径は、5～100 nm、より好ましくは10～50 nm、さらに好ましくは20～40 nmである。本発明では、平均1次粒子径が異なる2種以上の中性シリカゾル(B)を使用することによって、耐汚染効果を高めることもできる。なお、(B) 成分の粒子径は、光散乱法によって測定される値である。

【0035】

(B) 成分のpHは5.0以上8.5未満であることが必要であり、6.0以上8.5未満であることが好ましく、6.5以上8.0以下であることがより好ましく、7.0以上8.0以下であることがさらに好ましい。(B) 成分がこのようなpHに調製されたものであれば、その粒子表面のシラノール基によって、優れた耐汚染効果が発揮される。pHが上記範囲外である場合は、耐汚染性が不十分となり、また耐水性、耐候性等の点においても不利となる。

【0036】

本発明における(B) 成分と類似するものとしてコロイダルシリカが挙げられる。通常のコロイダルシリカは、pHが2～4の酸性タイプ、pHが9～11のアルカリ性タイプに大別される。これらコロイダルシリカの粒子表面では、いずれもSi-OHが解離した状態となっている。具体的に、酸性タイプのコロイダルシリカの粒子表面はSi-O⁻・H⁺となっている。アルカリ性タイプのコロイダルシリカは、粒子表面がSi-O⁻・Na⁺であるNa型と、Si-O⁻・NH₄⁺であるNH₄型に分類される。

【0037】

これに対し、本発明における(B) 成分は、粒子表面においてSi-OHの大半が解離せずに残存した状態となっているものであり、上記コロイダルシリカとは別異の化合物である。本発明では、この(B) 成分の粒子表面特性によって、優れた耐汚染性能が発揮されるものと推測される。

【0038】

(B) 成分としては、電気伝導度が3 mS/cm以下(好ましくは2 mS/cm以下、さらに好ましくは1 mS/cm以下)のものが好適である。なお、ここに言う電気伝導度は、「Model SC82 パーソナルSCメータ SC8221-J」(横河電機社製)を用いて測定される値である(測定温度25℃)。

【0039】

このような(B) 成分を使用することによって、形成塗膜の耐水性、耐汚染性等をより高めることができる。

【0040】

(B) 成分は、シリケート化合物を原料として製造することができる。シリケート化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等、あるいはこれらの縮合物等が挙げられる。この他、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物を併せて使用することもできる。製造時には触媒等を使用することもできる。また、製造過程あるいは製造後に、触媒等に含まれる金属をイオン交換処理等によって除去することもできる。

【0041】

(B) 成分の媒体としては、水及び/または水溶性溶剤が使用できる。水溶性溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。本発明では、特に媒体が水のみからなることが望ましい。このような(B) 成分を使用する

ことにより、塗料の低揮発性有機溶剤（低VOC）化を図ることができる。また、（A）成分と混合した際の凝集物発生を抑制することもできる。

【0042】

（B）成分の固形分は、通常5～50重量%であり、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～30重量%である。（B）成分の固形分がこのような範囲内であれば、（B）成分自体の安定性、さらには（A）成分と（B）成分を混合したときの安定性を確保することができる。固形分が大きすぎる場合は、（B）成分自体が不安定化したり、

（A）成分との混合時に塗材が不安定化したりするおそれがある。固形分が小さすぎる場合は、十分な耐汚染効果を得るために、多量の（B）成分を混合しなければならず、塗材設計上、実用的ではない。

【0043】

本発明における（B）成分としては、疎水化処理を施した中性シリカゾル（以下「（B-1）成分」という）が好適である。このような（B-1）成分を使用することにより、耐汚染性をいっそう高めることができる。

【0044】

疎水化処理は、アルコキシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物（以下「（p）成分」という）と、前記中性シリカゾルとの複合化によって行うことが望ましい。

【0045】

（p）成分としては、中性シリカゾルの疎水化効果を有する化合物であれば限定なく使用可能であるが、例えば下記の化合物が例示される。

【0046】

1) アルコキシシラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ*sec*-ブトキシシラン、テトラ*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリプロポキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等。

【0047】

2) アルコール類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、イソヘプチルアルコール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデシルアルコール、*n*-ドデシルアルコール、1-3ブタンジオール、1-5ペンタンジオール、ジアセトンアルコール等。

【0048】

3) グリコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等。

【0049】

4) グルコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ

ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等。

【0050】

5) フッ素アルコール類; トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール、ノナフルオロ-1-ブチルアルコール、1, 1, 3, 3-テトラフルオロイソプロパノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エタノール、1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2-ブタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1, 1-ビス(トリフルオロメチル)プロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-トリルエタノール等。

【0051】

上記に例示された化合物の中でも、(p)成分としては、特にフッ素アルコールが好適である。

【0052】

(p)成分は、中性シリカゾルの固形分100重量部に対し、0.01~50重量部(好ましくは0.02~30重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部)の比率で混合することが望ましい。このような比率であれば、十分に耐汚染性を高めることができる。

【0053】

(p)成分を中性シリカゾルに混合する際には、必要に応じ(p)成分を水や水溶性溶剤等で希釈しておいてもよい。(p)成分と中性シリカゾル(B)とを混合して疎水化処理する際には、必要に応じて触媒を使用することもできる。

【0054】

(p)成分によって中性シリカゾルを疎水化処理する場合、(p)成分にシランカップリング剤を混合して得られたものと、中性シリカゾルとの複合化によって疎水化処理を行うこともできる。また、中性シリカゾルをシランカップリング剤で処理した後に(p)成分を混合することによって疎水化処理することもできる。このような場合、シランカップリング剤としては、(p)成分と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤が使用できる。例えば(p)成分がフッ素アルコールである場合には、アミノ基含有シランカップリング剤、イソシアネート基含有シランカップリング剤等が使用できる。

【0055】

中性シリカゾル(B)と(p)成分との混合・処理時の温度は、下限が10℃以上であり、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上に設定することが望ましく、上限は200℃以下程度、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下に設定することが望ましい。このような温度設定によって、(p)成分と中性シリカゾルとの反応性が高まり、耐汚染効果発現の点においても好ましいものとなる。加温時間は特に限定されないが、通常1~24時間程度である。

【0056】

本発明では、ポリオキシアルキレン基含有化合物を複合化した中性シリカゾルを使用することによって、耐汚染性を高めることもできる。ポリオキシアルキレン基含有化合物(以下「(q)成分」という)としては、アルコキシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基と、ポリオキシアルキレン基とを有する化合物が好適である。

【0057】

このような(q)成分としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレン-プロピレングリコール

、ポリオキシエチレンーテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンジグリコール酸、ポリオキシエチレングリコールビニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールアリルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。(q)成分の平均分子量は、通常150~2000程度であればよい。

【0058】

中性シリカゾルに(q)成分を複合化するには、中性シリカゾルと(q)成分を混合し、必要に応じ加温すればよい。(q)成分の混合比率は、中性シリカゾルの固形分100重量部に対し、0.01~50重量部(好ましくは0.02~30重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部)の比率とすることが望ましい。加温時の温度は、下限を10℃以上(好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上)、上限を200℃以下(好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下)に設定すればよい。加温時間は特に限定されないが、通常1~24時間程度である。

【0059】

本発明における(B)成分としては、疎水化処理を施すとともに上記ポリオキシアルキレン基含有化合物(q)を複合化した中性シリカゾルが特に好適である。このような中性シリカゾルを使用すれば、形成塗膜の耐汚染性をいっそう高めることができる。

【0060】

本発明における(B)成分として、平均1次粒子径が異なる2種以上の中性シリカゾルを使用する場合は、少なくとも1種が疎水化処理を施したものであることが望ましい。さらには、少なくとも1種が、疎水化処理を施すとともに上記(q)成分を複合化したものであることがより望ましい。

【0061】

本発明塗材における(B)成分の混合比率は、(A)成分の固形分100重量部に対し、固形分換算で通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。このような混合比率であれば、本発明の効果を十分に発揮することができる。(B)成分が少なすぎる場合は、十分な耐汚染性を得ることができない。

(B)成分が多すぎる場合は、塗膜にひび割れが生じやすくなる。また、塗膜の鮮映性が低下しやすくなる。

【0062】

本発明における(C)成分は、粒子径が0.05~5mmの骨材(以下「(C)成分」という)である。(C)成分としては、自然石、自然石の粉碎物等の天然骨材、及び着色骨材等の人工骨材から選ばれる少なくとも1種以上を好適に使用することができる。具体的には、例えば、大理石、御影石、蛇紋岩、花崗岩、蛍石、寒水石、長石、石灰石、珪石、珪砂、碎石、雲母、珪質頁岩、及びこれらの粉碎物、陶磁器粉碎物、セラミック粉碎物、ガラス粉碎物、ガラスビーズ、樹脂粉碎物、樹脂ビーズ、ゴム粒、金属粒等が挙げられる。また、貝殻、珊瑚、木材、炭、活性炭等の粉碎物を使用することもできる。さらに、これらの表面を、顔料、染料、粘薬等で表面処理を行うことにより着色コーティングしたもの等も使用できる。

このような(C)成分の2種以上を適宜組み合わせて使用することにより、種々の色彩を表出することができる。

【0063】

(C)成分は、(A)成分の固形分100重量部に対し、通常100~4000重量部、好ましくは150~3000重量部、より好ましくは200~2000重量部の比率で混合する。(C)成分の混合比率がこのような範囲内であれば、形成塗膜の意匠性、耐汚染性等の点において好適である。(C)成分が少なすぎる場合は、自然石調の意匠性を表出することが困難となる。(C)成分が多すぎる場合は、形成塗膜に汚染物質が入り込みやすくなり、耐汚染効果が損なわれるおそれがある。

【0064】

本発明の水性塗材には、本発明の効果を著しく損なわない範囲内であれば、通常塗材に使用可能な各種成分を混合することができる。このような成分としては、例えば、体質顔料、繊維、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、防腐剤、防黴剤、抗菌剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、湿潤剤、pH調整剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、触媒、架橋剤等が挙げられる。

また、本発明の水性塗材には、必要に応じて着色顔料を混合することもできる。ただし、着色顔料を多量に混合すると、(C)成分の発色による意匠性が損なわれるため、その混合比率は(A)成分の固形分100重量部に対し、通常1重量部未満(好ましくは0.5重量部以下)とすることが望ましい。

【0065】

本発明の水性塗材は、主に建築物や土木構造物等の表面仕上げに使用することができる。適用可能な基材としては、例えばコンクリート、モルタル、サイディングボード、押出成形板、プラスチック、合板、金属、ガラス、磁器タイル等が挙げられる。本発明塗材は、このような基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理(シーラー処理、プライマー処理、サーフェーサ処理、パテ処理等)を施した上に塗装することも可能である。この際、本発明塗材は、最終の仕上面に施されるものであり、本発明塗材の塗装後に透明トップコートを塗装する必要はない。

【0066】

本発明水性塗材の塗装方法としては、スプレー塗り、ローラー塗り、コテ塗り、ハケ塗り等の種々の方法を採用することができる。塗装を行う際の塗付量は、通常0.5~10 kg/m²程度である。塗付時には水等で希釈することによって、塗材の粘性を適宜調整することもできる。希釈割合は、通常0~10重量%程度である。

本発明水性塗材を塗装した後の乾燥は通常、常温で行えばよいが、必要に応じ適宜加熱することも可能である。

【実施例】

【0067】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

【0068】

<塗材の製造>

表1に示す配合に従い、常法により各原料を均一に混合して塗材を製造した。表1の配合量は重量部にて表示した。なお、塗材の製造においては以下の原料を使用した。

- ・樹脂：アクリル樹脂エマルジョン(メチルメタクリレートスチレン-シクロヘキシルメタクリレート(2-エチルヘキシルアクリレート)-メタクリル酸共重合体、pH 7.4、固形分50重量%、最低造膜温度22℃)
- ・造膜助剤：2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート
- ・増粘剤：ポリウレタン系増粘剤
- ・消泡剤：シリコーン系消泡剤
- ・低汚染化剤A：中性シリカゾル(pH 7.6、固形分20重量%、平均1次粒子径27 nm、電気伝導度0.6 mS/cm)
- ・低汚染化剤B：合成例1参照
- ・低汚染化剤C：合成例2参照
- ・低汚染化剤D：合成例3参照
- ・低汚染化剤E：合成例4参照
- ・低汚染化剤F：合成例5参照
- ・低汚染化剤G：中性シリカゾル(pH 7.8、固形分12重量%、平均1次粒子径12 nm、電気伝導度0.3 mS/cm)
- ・低汚染化剤H：塩基性コロイダルシリカ(pH 9.5、固形分20重量%、平均1次粒子径20 nm、電気伝導度1.7 mS/cm)
- ・低汚染化剤I：エチルシリケート縮合物(平均分子量750)

- ・触媒：ジプチルスズジラウレート
- ・骨材：粒子径 0.1～2 mm の着色骨材混合物（白色：灰色：黒色＝3：3：1）

【0069】

（合成例 1）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらトリフルオロエタノール 0.3 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 B を得た。

【0070】

（合成例 2）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらテトラメトキシシラン 1.0 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 C を得た。

【0071】

（合成例 3）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらメチルトリメトキシシラン 1.0 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 D を得た。

【0072】

（合成例 4）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらトリフルオロエタノール 0.3 重量部を徐々に滴下した後、メトキシポリエチレングリコール 0.15 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 E を得た。

【0073】

（合成例 5）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながら、トリフルオロエタノール 0.3 重量部とγ-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.3 重量部との混合溶液を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 F を得た。

【0074】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 樹脂 | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) | 200 (100) |
| 造膜助剤 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| 増粘剤 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 消泡剤 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 低汚染化剤 A | 50 (10) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 低汚染化剤 B | - | 50 (10) | - | - | - | - | 30 (6) | - | - | - |
| 低汚染化剤 C | - | - | 50 (10) | - | - | - | - | - | - | - |
| 低汚染化剤 D | - | - | - | 50 (10) | - | - | - | - | - | - |
| 低汚染化剤 E | - | - | - | - | 50 (10) | - | - | - | - | - |
| 低汚染化剤 F | - | - | - | - | - | 50 (10) | - | - | - | - |
| 低汚染化剤 G | - | - | - | - | - | - | 33 (4) | - | - | - |
| 低汚染化剤 H | - | - | - | - | - | - | - | - | 50 (10) | - |
| 低汚染化剤 I | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 |
| 触媒 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| 骨材 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 |

表中の数字は重量部。()内は固形分重量部。

【0075】

<試験方法>

(1) 貯蔵安定性

各塗材を製造した後、直ちに粘度を測定した。次に、塗材を容器に入れて密閉し、50℃雰囲気中で30日間貯蔵した後、再び粘度を測定した。

以上の操作による粘度変化を調べた。評価基準は以下の通りである。なお、粘度の測定にはBH型粘度計を用い、標準状態(温度23℃・相対湿度50%)で行った。

○: 粘度変化10%未満

△: 粘度変化10%以上50%未満

×: 粘度変化50%以上

【0076】

(2) 水流滴下面積

150×75×0.8mmのアルミニウム板に、SK#1000プライマー(エポキシ樹脂系プライマー; エスケー化研株式会社製)を乾燥膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、各塗材を乾燥膜厚が1mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間養生することにより試験体を作製した。

以上の方法で得られた試験体を、水平面から60度の角度で固定した後、試験体上端から30mmの位置に水流を連続的に滴下し、その際形成される水膜の面積を測定した。なお、水流の滴下は、試験体上端から約20mm上方に設置された塩化ビニル管(口径3mm)により行った。流量は140ml/minとした。

【0077】

(3) 耐汚染性

300×150×3mmのアルミニウム板を、上端から3分の1の位置で、内角度が1

35度になるように折り曲げたものを試験基材とした。この試験基材の凸面に、SK#1000プライマーを乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、各塗材を乾燥膜厚が1mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生した。

以上の方法で得られた試験体を、面積の広い面を垂直にして大阪府茨木市で南面向きに設置し、3ヵ月間屋外曝露を行った。このとき垂直面における汚染状態を目視観察し、汚れの程度に応じて5段階（優： $5 > 4 > 3 > 2 > 1$ ：劣）で評価した。

【0078】

（試験結果）

試験結果を表2に示す。実施例1～7では、いずれの試験においても良好な結果を得ることができた。

【0079】

【表2】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 貯蔵安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 水流滴下面積 (cm^2) | 34 | 42 | 38 | 39 | 48 | 50 | 44 | 15 | 25 | 27 |
| 耐雨筋汚染性 | 3 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 1 | 2 | 2 |

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低汚染化剤を混合した場合の安定性に優れるとともに、耐汚染性に優れた塗膜が形成可能な水性塗材を提供する。

【解決手段】pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルション(A)、粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(B)、及び粒子径が0.05~5mmの骨材(C)を必須成分とし、前記合成樹脂エマルション(A)の固形分100重量部に対し、前記中性シリカゾル(B)を固形分換算にて0.1~50重量部、前記骨材(C)を100~4000重量部含む。

【選択図】なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2004-199898 |
| 受付番号 | 50401139012 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成16年 7月 7日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 7月 6日

特願 2004-199898

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000180287]

| | |
|----------|----------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年 4月25日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府茨木市南清水町4番5号 |
| 氏 名 | エスケー化研株式会社 |

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019361

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-199898
Filing date: 06 July 2004 (06.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.